

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-95900

(43) 公開日 平成9年(1997)4月8日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
D 2 1 H 27/12			D 2 1 H 5/00	Z
H 0 1 B 17/60			H 0 1 B 17/60	E
// C 0 1 F 7/00			C 0 1 F 7/00	C
H 0 5 K 1/03	6 1 0	7511-4E	H 0 5 K 1/03	6 1 0 T

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平7-252572

(22) 出願日 平成7年(1995)9月29日

(71) 出願人 000122298

王子製紙株式会社

東京都中央区銀座4丁目7番5号

(72) 発明者 植松 謙一郎

東京都江東区東雲1丁目10番6号 新王子

製紙株式会社東京商品研究所内

(72) 発明者 大澤 純二

東京都江東区東雲1丁目10番6号 新王子

製紙株式会社東京商品研究所内

(54) 【発明の名称】 電気絶縁積層板原紙

(57) 【要約】

【課題】 耐銀イオンマイグレーション性が良好であり、なお且つ積層板の耐熱性等の全体的積層板特性が良好である電気絶縁積層板原紙を提供する。

【解決手段】 パルプ及びハイドロタルサイトを含有する電気絶縁積層板原紙。またパルプの絶乾重量に対し、合成ハイドロタルサイトが0.5～10重量%含有されてなる前記の電気絶縁積層板原紙を開示する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ハイドロタルサイトを含有するパルプシートである電気絶縁積層板原紙。

【請求項2】 パルプの絶乾重量に対し、ハイドロタルサイトが0.5～10重量%含有されてなる請求項1記載の電気絶縁積層板原紙。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プリント配線板等の材料である電気絶縁積層板用原紙に関するものであり、詳しくはワニス含浸性、耐熱性等の加工適性および積層板特性を損うことなく、耐銀イオンマイグレーション性が良好な積層板を製造するのに用いられる積層板原紙に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に積層板、特に電気絶縁用積層板は、積層板原紙にフェノール樹脂、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂を含浸し、これを加熱乾燥して半硬化樹脂のプリプレグにし、このプリプレグを複数枚積層し、金属箔と共に熱圧成型することにより製造される。このような積層板は比較的安価で、通常の電気或いは電子機器に使用するための性能をほぼ満足しているため家庭用電気製品を中心に広く使用されている。近年の電気製品の軽薄短小化により、電気部品の実装密度が高くなり、プリント配線板の導体パターンの細線化が進んでいる。更には、紙を基材とするプリント配線板においても、導体パターンの両面化が進み、表裏の電氣的接続を目的とした銀スルーホールが使用されるようになってきている。このため、積層板の加工性、寸法安定性、打ち抜き性は勿論のこと、銀のマイグレーション現象による電気絶縁性の劣化が問題となり、銀マイグレーションの防止性能（以下耐銀イオンマイグレーション性と記す）の改良要求が益々厳しくなっている。従来、積層板原紙に使用されるパルプは、広葉木材からの未叩解晒クラフトパルプ（LBKP）が用いられるのが一般的であるが、用途によっては積層板原紙の強度を高めるために針葉樹晒クラフトパルプを配合したり、コスト低減を目的に未晒パルプを配合したり、又、高白色化のためにサルファイトパルプ（SP）を用いたりする場合がある。このようなパルプは公知の抄紙機で抄紙され、得られる積層板原紙の密度は0.45～0.55 g/cm³ という低い水準のものである。

【0003】プリント配線板の銀のマイグレーションを改良するために、原紙に要求される特性としては、銀のイオン化及び金属銀としての析出に寄与する原紙中の残留イオンが少ないこと、熱硬化性樹脂の含浸性が良好なことが挙げられる。特に原紙中には一般的に、残留不純イオンとしてNa⁺、Cl⁻がそれぞれ100～200 ppm含まれており、銀マイグレーション現象の発生頻度増加の原因とされているため、原紙中の残留Na⁺、

Cl⁻イオンを減少させることは、原紙による積層板の耐銀イオンマイグレーション性向上対策として非常に有効であると考えられる。

【0004】上記の問題を解決するために、無機イオン交換体を含有する樹脂ワニスを使用する方法（特開平2-133442号公報、特開平5-162245号公報）が知られているが、積層板原紙を使用した紙基材フェノール樹脂積層板の場合は、積層板原紙がパルプ繊維から製造されるものであるため、上記の方法では無機イオン交換体はパルプ中の不純物イオンを十分に除去するための時間をかけられないことから、根本的な解決にはならず、耐銀イオンマイグレーション性は十分なものではなかった。また、特開平5-162245号公報のものでは、積層板表面上に無機イオン交換体層を設け、原紙中の残留イオンの影響が金属箔に及ばないようにしているが、この方法ではスルーホール間のマイグレーション抑制には何ら効果を得ることができない。また、特開昭63-1452号公報のものでは、各種溶液中からのイオン除去用フィルターとして、パルプ繊維間に無機イオン交換体を担持するようにしているが、この方法では粒径の大なる無機イオン交換体粒子、あるいは湿式抄紙原料中にて2次凝集を起こした無機イオン交換体粒子が紙基材中に存在するため、フェノールワニス含浸不良、成型後の耐熱性の不良を生ずることから安易に採用することはできない。また、特開平07-164609号公報のものでは、基材原紙を五酸化アンチモンゾルで処理する方法が提案されているが、アンチモンは環境基準中の要監視項目に指定されているため、その処理法、取り扱いに注意を要するという難点がある。

【0005】一方、基材としてガラス不織布を使用した積層板において、ガラス不織布に金属マイグレーション防止剤を添加した有機バインダーを含浸する方法（特開平6-158492号公報）が提案されているが、積層板原紙の場合は、コストアップが大きく採用が難しい。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明者等は、かかる現状に鑑みプリント配線板の銀マイグレーションを抑制するために、積層板の耐銀イオンマイグレーション性と原紙中残留イオンの関係および銀イオン捕捉剤の効果について種々検討した結果、合成ハイドロタルサイトを前記電気絶縁積層板原紙に添加することにより、耐銀イオンマイグレーション性を大幅に向上させ得ることを見出し、本発明を完成させるに至った。本発明の目的は、ワニス含浸性、耐熱性等の加工適性および積層板特性を損うことなく、耐銀イオンマイグレーション性を改善した積層板を製造するのに用いられる積層板原紙を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は下記の態様を含む。

〔1〕 ハイドロタルサイトを含有するパルプシートである電気絶縁積層板原紙。

〔2〕 パルプの絶乾重量に対し、ハイドロタルサイトが0.5～10重量%含有されてなる〔1〕記載の電気絶縁積層板原紙。

【0008】〔3〕 ハイドロタルサイトが合成ハイドロタルサイトである〔1〕または〔2〕記載の電気絶縁積層板原紙。

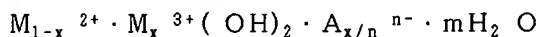
〔4〕 ハイドロタルサイトが $Mg_4Al_2(OH)_{12}CO_3 \cdot 3H_2O$ である〔1〕,〔2〕または〔3〕記載の電気絶縁積層板原紙。

〔5〕 ハイドロタルサイトの平均粒径が $30\mu m$ 以下である〔1〕,〔2〕,〔3〕または〔4〕記載の電気絶縁積層板原紙。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明では、積層板原紙用のパルプ原料にハイドロタルサイトを添加する等の方法で含有させ、原紙中の残留 Cl^- イオンを減少させることにより前記の効果が得られるものと考えられる。即ち、ハイドロタルサイトは非常に有効な無機イオン交換体として作用することから、湿式抄紙前に原料スラリー中に合成ハイドロタルサイトを添加、あるいは抄紙後の原紙に対して合成ハイドロタルサイト分散液を含浸及び／または塗布することにより、原紙中の残留 Cl^- イオンを減少させ、耐銀イオンマイグレーション性を向上させることができるものと推定される。ハイドロタルサイトとしては合成ハイドロタルサイトが品質の安定性等の点で好ましい。

【0010】本発明において用いられるハイドロタルサイトは、次の一般式で表される粘土鉱物である。ただし $M^{2+} \cdot M^{3+}$ はそれぞれ2価、3価の金属イオンを示し、 $A_{x/n}^{n-}$ は n 価のアニオンを示す。また x/n における x と n は、 $0 < x < 0.4$, $n = 1, 2, 3 \dots$ (整数)である。 m も整数である。



代表的なものは $Mg_4Al_2(OH)_{12}CO_3 \cdot 3H_2O$ (例えば、協和化学工業株式会社製のキョーワード500PL、キョーワード500SH、キョーワード500SN)等の合成ハイドロタルサイトが例示できる。本発明において用いられるハイドロタルサイトは特に上記の特定のタイプに限定されない。ただし $Mg_4Al_2(OH)_{12}CO_3 \cdot 3H_2O$ は効果に優れるため好ましい。

【0011】尚、 $Al(OH)_3NaHCO_3$ (別名ドソナイト：例えば協和化学工業株式会社製キョーワード400等)などを積層板原紙に含有させることもできる。

【0012】ハイドロタルサイトは結晶構造に特徴があり、酸およびハロゲンを含む CO_3 とのイオン交換により、構造中に取り込み、約 $400^\circ C$ まで安定化、不活性化できる。

【0013】本発明に使用されるハイドロタルサイトの平均粒径は、 $30\mu m$ 以下であることが好ましい。粒径が大きくなると、原紙に対してフェノールワニスを含浸し積層板を成型する際に、ハイドロタルサイト粒子の周辺に微少な含浸不良部分が発生し、成型後の積層板物性に悪影響を与える恐れがある。ただし、合成ハイドロタルサイトの平均粒径は以下のようにして決定する。測定する合成ハイドロタルサイトサンプルを純水中に分散したスラリーを作製し、島津レーザ回折式粒度分布測定装置SALD-1100 (島津製作所製)を用いて粒度分布を測定した。得られた分布の積分体積%が50%になる粒径を平均粒径とする。

【0014】しかしながら、粒径が小さくなるほど原料中に分散し混抄する際の紙中への歩留まりが低下するため、混抄により合成ハイドロタルサイトを紙中に添加する際には、使用するハイドロタルサイトの平均粒径は $3\mu m$ 以上のものがより好ましい。また、原料分散液中における2次凝集防止対策として、適当な分散剤を適宜選択して用いてもよいが、ハイドロタルサイトの Cl^- イオン捕捉点に対して吸着したり、反応活性を持たないもの、あるいは系中に Na^+ , Cl^- イオンを新たに持ち込むことのないようなものを選択する。具体的には炭酸ジフェニル、ジベンジルテレフタレート、シュウ酸ジブチルベンジルエステル、ジイソブチレン無水マレイン酸共重合体アンモニウム塩 (例えば日立化成工業株式会社製のテスピールKP-225W)等が例示できる。本発明における、ハイドロタルサイトの電気絶縁積層板原紙の絶乾パルプ重量に対する添加量は0.5～10重量%であることが好ましい。添加量が低いと Cl^- イオンの捕捉効果が低く、添加量が多いと樹脂ワニス含浸工程中において含浸速度の低下を招きやすく、ひいては含浸不良部分の発生する要因となる可能性がある。

【0015】ハイドロタルサイトを内添する場合、原料スラリー中に添加した後は、ハイドロタルサイトがパルプとの接触時間および機会を多くとれるように、十分な攪拌時間をとることが望ましい。これにより、ハイドロタルサイトの Cl^- イオン吸着能力が充分に発揮され、耐銀イオンマイグレーション性向上効果がより効果的に発現される。この攪拌に際しては、低濃度ミキサー、中濃度ミキサーあるいはスタティックミキサーなど、適当な攪拌機を適宜選択して用いてよい。更にハイドロタルサイトの Cl^- イオン吸着能力を最大限に発現させるためには、原料中でのハイドロタルサイト滞留温度は $10 \sim 70^\circ C$ 、また、処理時のpHは4.0～6.0が好ましい。

【0016】ハイドロタルサイトを原紙中に添加する方法は特に限定されず、上記の如く原料スラリー中にハイドロタルサイトを投入、分散させ、通常の湿式抄紙法によりシート化する内填法、既にシート化した原紙に対して、ハイドロタルサイト分散液を含浸及び／または塗工

して添加する外添法等がある。用途、品質、製造条件などを考慮して、適宜選択してどちらの方法を用いても良い。

【0017】本発明に使用される製紙用原料としては、特に限定されるものではなく、木材チップより得られるクラフトパルプ、亜硫酸パルプ、機械パルプ、溶解パルプ、リンター、麻等の非木材パルプ、また、用途、品質に応じて合成繊維、内充填料、ガラス繊維などを適宜選択して配合できる。積層板原紙から積層板を製造する方法も特に限定しないが、例えば、この積層板原紙に熱硬化性樹脂を含浸して乾燥し、このようにして得られたプリプレグの2枚以上を積層し、所定温度及び圧力により成型一体化する。

【0018】熱硬化性樹脂としては、一般に、レゾール型フェノールホルムアルデヒド樹脂が用いられるが、これに限定されることなく、その他の、例えば、通常のフェノールホルムアルデヒド樹脂、メラミンホルムアルデヒド樹脂、尿素ホルムアルデヒド樹脂を挙げることができ、適宜選択して使用できる。熱硬化される際の加熱と加圧操作の条件は、熱硬化性樹脂の種類や量及び積層体の構成、寸法等により調整され、特に限定しない。一般に150～180℃の温度、80～120kg/cm²の圧力で30～60分間行われる。

【0019】

【実施例】以下に実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、勿論本発明はこれによって何等制限されるものではない。尚、実施例及び比較例中の％は特に断らない限り重量％を表す。

【0020】実施例に用いたパルプ、合成ハイドロタルサイト及び処理方法は次の通り。

(1) パルプ

パルプとしては、国内産広葉樹の混合材を使用した未叩解晒クラフトパルプを用いた。

(2) 合成ハイドロタルサイト、

合成ハイドロタルサイトとしては、協和化学工業(株)製合成ハイドロタルサイト「キョーワード500PL」(化学式: $Mg_4Al_2(OH)_2CO_3 \cdot 3H_2O$ 、平均粒径=13μm、分解開始温度=185℃)を用いた。

【0021】(3) 添加処理方法

所定量のパルプをポリバケツに取り、パルプ濃度を3％になるようにイオン交換水にて調成した後、合成ハイドロタルサイト分散液を絶乾パルプ重量当たりの所定量を添加し、室温にて45分間ミキサーで攪拌した。

【0022】実施例1

前記の合成ハイドロタルサイトを、絶乾パルプ重量に対して1.1％の添加率で添加し、前記(3)の処理を施した。処理後のパルプを抄紙原料として、メラミン樹脂(商品名スミレズレジンAC8:住友化学(株)製)を対パルプ1％内添し、坪量125g/m²、密度0.50

g/cm³の積層板原紙を抄造した。この積層板原紙から積層板を作製し、耐銀イオンマイグレーション性、耐熱性の評価を行った。

【0023】実施例2

パルプに対して処理する合成ハイドロタルサイトの添加率を5.0％にした以外は実施例2と同様の方法で坪量125g/m²、密度0.50g/cm³の積層板原紙を抄造した。この積層板原紙から積層板を作製し、耐銀イオンマイグレーション性、耐熱性の評価を行った。

【0024】実施例3

パルプに対して処理する合成ハイドロタルサイトの添加率を9.0％にした以外は実施例1と同様の方法で坪量125g/m²、密度0.50g/cm³の積層板原紙を抄造した。この積層板原紙から積層板を作製し、耐銀イオンマイグレーション性、耐熱性の評価を行った。

【0025】実施例4

パルプに対して処理する合成ハイドロタルサイトの添加率を0.8％にした以外は実施例1と同様の方法で坪量125g/m²、密度0.50g/cm³の積層板原紙を抄造した。この積層板原紙から積層板を作製し、耐銀イオンマイグレーション性、耐熱性の評価を行った。

【0026】実施例5

パルプに対して処理する合成ハイドロタルサイトの添加率を13.0％にした以外は実施例1と同様の方法で坪量125g/m²、密度0.50g/cm³の積層板原紙を抄造した。この積層板原紙から積層板を作製し、耐銀イオンマイグレーション性、耐熱性の評価を行った。

【0027】比較例1

パルプに対する合成ハイドロタルサイトの添加を行わずに、実施例1と同様の方法で坪量125g/m²、密度0.50g/cm³の積層板原紙を抄造した。この積層板原紙から積層板を作製し、耐銀イオンマイグレーション性、耐熱性の評価を行った。

【0028】<積層板の作製法>積層板の製造法は、積層板原紙に、市販水溶性フェノール樹脂(商品名ショウノールBRL-2854:昭和高分子(株)製)を含浸し、乾燥機で乾燥することにより、樹脂と基材の比率が15:85の一次プリプレグを作製し、次にこの一次プリプレグに市販の油変性フェノール樹脂(商品名:ショウノールBLS-3122:昭和高分子(株)製)を含浸し、乾燥して、水溶性フェノール樹脂と油変性フェノール樹脂の両方を合せた樹脂と基材の比率が50:50のプリプレグを製造した。次にプリプレグを8枚重ね、165℃、100kg/cm²、60分間加圧成型することによって、フェノール樹脂積層板を得た。

【0029】<積層板の耐銀イオンマイグレーション性の評価法>積層板に銀ペーストで線幅1mm、線間1mmの櫛形電極を作製し、イオンマイグレーション評価システム(AMI-025-P:タバイエスベック(株)製)を使用して、60℃、93%RHの恒温恒湿中で、

50Vの直流電圧を印加した状態で電極間の絶縁抵抗を測定した。評価にあたって、試験開始時の結露防止のため、60℃で1時間放置し、サンプルが十分その温度に安定した後、湿度設定を行い、湿度設定1時間後より測定を開始した。評価基準としては、電極間絶縁抵抗を連続測定し、 $10^6 \Omega$ 以下になった基板にはマイグレーションが発生していると判断した。この連続測定データより、初回マイグレーション発生までの時間（故障発生時間）を評価の目安とした。通常の市販回路基板の評価を行った場合、前記の条件下において1000時間以上の耐久性が要求されるが、前記の積層板作製法のように基板に全く耐湿処理をしていない場合には250時間以上

の耐久性を持つものは概ね良好と判断される。

【0030】＜耐熱性の評価法＞積層板の耐熱性の評価は、次の方法によりはんだ耐熱性を測定することにより行う。JIS規格C6481に基づき、 $25(\pm 1) \text{ mm} \times 25(\pm 1) \text{ mm}$ の寸法の積層板試験片を作成し、 $260(+2 \sim -0)^\circ \text{C}$ の溶融はんだ浴上に浮かせ、積層板に膨れが生じるまでの時間（秒）を測定した。通常、10秒以下の耐熱性しか持ち得ないものは、商品として実使用に耐えないと考えられる。実施例で得られた結果を表1に示す。

【0031】

【表1】

	実 施 例					比 較 例
	1	2	3	4	5	1
合成ハイドロタルサイト添加率(%)	1.1	5.0	9.0	0.8	13.0	0.0
耐銀イオンマイグレーション性(hr)	351	409	412	311	460	159
耐熱性(sec)	17	16	14	17	11	18

【0032】表1から明らかなように、紙原料中にハイドロタルサイトを添加することを特徴とする電気絶縁積層板原紙から製造される積層板は、良好な耐熱性を維持しつつ耐銀イオンマイグレーション性が大幅に改良されていることがわかる。

【発明の効果】前記したごとく、本発明は、積層板加工後の耐熱性が良好で、プリント配線板の耐銀イオンマイグレーション性が良好な積層板を製造するのに最も適した積層板原紙を提供するという効果を奏する。従って、その工業的意義は極めて大きい。